



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C08G 64/00, 64/30, G02B 1/04</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/18822</p> <p>(43) 国際公開日 2000年4月6日(06.04.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/04348</p> <p>(22) 国際出願日 1999年8月11日(11.08.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/272750 1998年9月28日(28.09.98) JP 特願平10/272751 1998年9月28日(28.09.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 出光石油化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.)[JP/JP] 〒108-0014 東京都港区芝五丁目6番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 伊藤光則(ITO, Mitsunori)[JP/JP] 〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 Chiba, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 東平正道(TOHEI, Masamichi) 〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸24番地4 出光興産株式会社内 Chiba, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: COPOLYCARBONATE AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME</p> <p>(54)発明の名称 ポリカーボネート共重合体及びその製造法</p> <p>(57) Abstract An aromatic copolycarbonate obtained by heating an aromatic dihydroxy compound together with a polyorganosiloxane and at least one member selected among aliphatic polyhydric alcohols and with a carbonic diester to conduct prepolymerization and polymerizing the resultant prepolymer in a solid state or swollen solid state using a quaternary phosphonium salt as a catalyst. The aromatic copolycarbonate is reduced in the contents of residual monomers, acetone-soluble components (low-molecular components), and cyclic oligomers and has a small proportion of terminal hydroxyl groups.</p>		

(57)要約

芳香族ジヒドロキシ化合物とポリオルガノシロキサン及び脂肪族多価アルコールから選ばれる少なくとも1種及び炭酸ジエステルとを加熱して予備重合を行い、四級ホスホニウム塩を触媒として該予備重合プレポリマーを固相状態又は膨潤固相状態で重合させた共重合した芳香族ポリカーボネート。生成共重合ポリカーボネート中の残留モノマー、アセトン可溶分（低分子量成分）、環状オリゴマーが少なく、また末端水酸基の存在割合が少ない芳香族ポリカーボネート共重合体とその製造法を提供する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GW	ギニア・ビサウ	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BS	バハマ	HR	クロアチア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TR	トルコ
CC	ココス(パーム)諸島	ID	インドネシア	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	IL	イスラエル	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CH	スイス	IN	インド	MX	メキシコ	US	米国
CI	コートジボワール	IS	アイスランド	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IT	イタリア	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CN	中国	JP	日本	NO	ノルウェー	YU	ユーゴスラビア
CO	コロンビア	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	ZA	南アフリカ共和国
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

明 細 書

ポリカーボネート共重合体及びその製造法

技術分野

本発明は、残留モノマー等が少ないポリカーボネート共重合体及びその製造法に関する。詳しくは、ポリオルガノシロキサン及び脂肪族多価アルコールから選ばれる少なくとも1種を共重合させた芳香族ポリカーボネート共重合体とその製造法であって、溶融法でプレポリマーを調整した後、四級ホスホニウム塩を触媒として該プレポリマーを固相状態又は膨潤固相状態で重合させてなるポリカーボネートの製造法に関する。

背景技術

芳香族ポリカーボネートの製造法としては、ビスフェノールAなどの芳香族ジヒドロキシ化合物とホスゲンとを直接反応させる方法（界面法）、あるいはビスフェノールAなどの芳香族ジヒドロキシ化合物とジフェニルカーボネートなどの炭酸ジエステルとをエステル交換反応させる方法（溶融法、固相法）が知られている。

しかし、界面法は毒性の強いホスゲンを用いなければならないこと、副生する含塩素化合物により装置が腐食すること等の欠点がある。一方、溶融法ではこのような問題は解決されるものの、通常、残留モノマーやアセトン可溶分などの低分量成分が多く、耐衝撃性の低下、金型付着といった問題があった。

これに対し、これまでに残留モノマーを低減するために、溶融法では押出機に低沸点化合物を添加するなどの提案（特開平9-59367号公報、特開平9-59368号公報、特開平9-67433号公報、特開平9-157375号公報、特開平5-156000号公報、特開平8-157586号公報）があったがまだ充分ではない。また、

固相重合法ではポリオルガノシロキサン及び脂肪族多価アルコールから選ばれる少なくとも1種との共重合芳香族ポリカーボネートについての報告がない。

本発明は、残留モノマー、アセトン可溶分（低分子量成分）、環状オリゴマーが少なく、また末端水酸基の存在割合が少ないポリオルガノシロキサン及び脂肪族多価アルコールから選ばれる少なくとも1種を共重合させた芳香族ポリカーボネート共重合体とその製造法を提供することを目的とするものである。

発明の開示

本発明者は、上記課題について鋭意検討した結果、以下に示す本発明を完成させた。

〔1〕カーボネート基を介して芳香族ジヒドロキシ化合物とポリオルガノシロキサン及び脂肪族多価アルコールから選ばれる少なくとも1種が共重合した芳香族ポリカーボネートであって、生成共重合ポリカーボネート中のジヒドロキシ化合物含有量、炭酸ジエステル含有量及びモノヒドロキシ化合物含有量の合計が100ppm未満である共重合ポリカーボネート。

〔2〕カーボネート基を介して芳香族ジヒドロキシ化合物とポリオルガノシロキサン及び脂肪族多価アルコールから選ばれる少なくとも1種が共重合した芳香族ポリカーボネートであって、生成共重合ポリカーボネート中のジヒドロキシ化合物含有量が100ppm未満である共重合ポリカーボネート。

〔3〕カーボネート基を介して芳香族ジヒドロキシ化合物とポリオルガノシロキサン及び脂肪族多価アルコールから選ばれる少なくとも1種が共重合した芳香族ポリカーボネートであって、生成共重合ポリカーボネート中のアセトン可溶分が3.0重量%以下である共重合ポリ

カーボネート。

〔４〕カーボネート基を介して芳香族ジヒドロキシ化合物とポリオルガノシロキサン及び脂肪族多価アルコールから選ばれる少なくとも１種が共重合した芳香族ポリカーボネートであって、生成共重合ポリカーボネート中の環状オリゴマー含有量が０．４５重量％以下である共重合ポリカーボネート。

〔５〕カーボネート基を介して芳香族ジヒドロキシ化合物とポリオルガノシロキサン及び脂肪族多価アルコールから選ばれる少なくとも１種が共重合した芳香族ポリカーボネートであって、生成共重合ポリカーボネート中の末端水酸基分率が２０モル％以下である共重合ポリカーボネート。

〔６〕上記〔１〕～〔５〕記載のいずれかの共重合ポリカーボネートからなる光学材料。

〔７〕（Ａ）芳香族ジヒドロキシ化合物及び（Ｂ）ポリオルガノシロキサン及び脂肪族多価アルコールから選ばれる少なくとも１種と（Ｃ）炭酸ジエステルとのエステル交換反応によりポリカーボネートを製造するにあたり、該ジヒドロキシ化合物、ポリオルガノシロキサン及び脂肪族多価アルコールから選ばれる少なくとも１種及び炭酸ジエステルを加熱して予備重合を行いポリカーボネートプレポリマーを調製した後、四級ホスホニウム塩を触媒として該プレポリマーを固相状態又は膨潤固相状態で重合させる共重合ポリカーボネートの製造法。

〔８〕予備重合において触媒として含窒素有機塩基性化合物を用い、ポリカーボネートプレポリマーを調製してなる上記〔７〕記載の共重合ポリカーボネートの製造法。

〔９〕ポリカーボネートプレポリマーを貧溶媒ガス、膨潤溶媒ガス及び不活性ガスから選ばれる少なくとも１種のガスを含む雰囲気下で、固

相状態又は膨潤固相状態で四級ホスホニウム塩を触媒として重合させる上記〔7〕又は〔8〕のいずれかに記載の共重合ポリカーボネートの製造法。

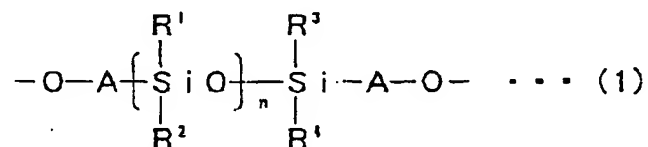
発明を実施するための最良の形態

〔I〕ポリカーボネート共重合体

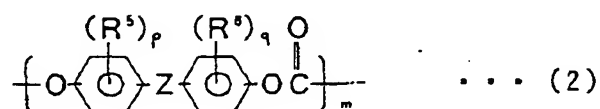
本発明のポリカーボネート共重合体は、カーボネート基を介して芳香族ジヒドロキシ化合物とポリオルガノシロキサン及び脂肪族多価アルコールから選ばれる少なくとも1種が共重合した芳香族ポリカーボネートであって、残留モノマーのジヒドロキシ化合物含有量、炭酸ジエステル含有量及びモノヒドロキシ化合物含有量の合計が100ppm未満である共重合ポリカーボネートである。

本発明のオルガノシロキサン単位を含有する共重合体は、従来の芳香族ポリカーボネートの難燃性、流動性、耐衝撃性、金型付着防止性を改良した共重合体であり、特に光学材料用として、ノンハロゲン難燃部材で、薄肉で低歪みの成形品に好適である。

本発明のオルガノシロキサン単位を含有する共重合体の構造は、カーボネート基を介して芳香族ジヒドロキシ化合物とポリオルガノシロキサンがランダム、ブロック又はグラフト共重合したもので、ポリマー中のオルガノシロキサン単位と芳香族ジヒドロキシカーボネート単位はそれぞれ、式（1）、（2）で表される。



〔 $R^1 \sim R^4$ は炭素数 1 ～ 8 のアルキル基（例えばメチル基、エチル基、プロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、アミル基、イソアミル基、ヘキシル基など）又は炭素数 6 ～ 20、好ましくは 6 ～ 18 のアリール基（例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基など）を示す、それぞれ同じであっても異なってもよい。A は脂肪族又は芳香族を含む二価の有機残基で例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンテリン基、ヘキシレン基、エチリデン基、イソプロピリデン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロペンチリデン基、シクロヘキシリデン基などや o -アリルフェノール残基、 p -ビニルフェノール残基、オイゲノール残基、ビスフェノール A 残基などである。n は 0 ～ 500 である。〕



〔 R^5 及び R^6 は、それぞれフッ素、塩素、臭素、ヨウ素のハロゲン原子又は炭素数 1 ～ 8 のアルキル基、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基などを示す。 R^5 及び R^6 はたがい同一であっても異なってもよい。また R^5 が複数ある場合は複数の R^5 は同一でも異なってもよく、 R^6 が複数ある場合は複数

の R^o は同一でも異なってもよい。p 及び q は、それぞれ 0 ～ 4 の整数である。そして、Z は単結合、炭素数 1 ～ 8 のアルキレン基、炭素数 2 ～ 8 のアルキリデン基、炭素数 5 ～ 15 のシクロアルキレン基、炭素数 5 ～ 15 のシクロアルキリデン基、又は $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 結合で示される結合を示す。m は 1 ～ 150 である。]

そして、ポリオルガノシロキサンの共重合量は、任意に選ぶことができるが特に光学材料用には透明性、流動性、剛性等のバランスをとってポリマー中の前記オルガノシロキサン単位のオルガノシロキサン単位と芳香族ジヒドロキシカーボネート単位の合計に対するモル比(モル分率)が好ましくは 0.1 ～ 30 モル%、より好ましくは 0.5 ～ 20 モル%である。0.1 モル%より少なければ難燃性(UV94でV-0レベル)が得られにくく、また 30 モル%を超えると未反応ポリオルガノシロキサンが残存し、透明性が損なわれたり、ゲル化しやすく成形が困難である。

本発明の脂肪族多価アルコール残基含有ポリカーボネート共重合体は、芳香族ジヒドロキシ化合物と脂肪族多価アルコールが共重合した芳香族ポリカーボネートであって、残留モノマーのジヒドロキシ化合物含有量、炭酸ジエステル含有量及びモノヒドロキシ化合物含有量の合計が 100 ppm 未満である共重合ポリカーボネートである。

本発明の脂肪族多価アルコール残基含有共重合体は、従来の芳香族ポリカーボネートの流動性を改良した共重合体であり、特に光学材料用として、薄肉で低歪みの成形品に好適である。

本発明の脂肪族多価アルコール残基含有共重合体の構造は、カーボネート基を介して芳香族ジヒドロキシ化合物と脂肪族多価アルコールがランダムに共重合したもので、ポリマー中の脂肪族多価アルコール

単位と芳香族ジヒドロキシ化合物単位のモル比は、任意に選ぶことができるが特に光学材料用には透明性、流動性、剛性等のバランスをとって好ましくは脂肪族多価アルコール単位のモル分率が0.1～30モル%、より好ましくは0.5～20モル%である。光学材料用には同モル分率が0.1モル%より小さければ樹脂流動性が不十分で成形上の光学歪みを解消することが困難になる。また、同モル分率が30モル%より大きければ材料の曲げ剛性が不十分でディスク基板等薄物光学部品には不向きである。

これら、本発明の共重合体は、粘度平均分子量 (M_v) は、通常、12000～50000程度であるが、特に光学材料用には好ましくは12000～20000であり、より好ましくは13000～19000である。光学材料用には、12000より小さければ材料の曲げ剛性が不十分であり、20000より大きければ流動性が不足し、精密射出成形等が困難になる。

そして、該ポリマー中に含まれる残留モノマーであるジヒドロキシ化合物含有量、炭酸ジエステル含有量及びモノヒドロキシ化合物含有量の合計が100ppm未満である。これら残留モノマー成分は、主として原料モノマー由来のものであり、100ppmを超えると成形品表面へのブリードにより表面外観を損なったり、金型汚染の原因となる。また光学材料にあつては、記憶膜や導電膜の形成等には不利になる。

また、残留モノマーの中でも特にジヒドロキシ化合物含有量は100ppm未満である。100ppmを超える含有量は、安全衛生上懸念される場合がある。一方、該ポリマー中のアセトン可溶分が3.0重量%以下である。アセトン可溶分は、主に低分子量成分であり、3.0重量%を超えると成形時のヤケの原因となり、特に光学材料に

あつては、高温でのハイサイクル成形時に熱安定剤を添加してもヤケが顕在化する。

また、該ポリマー中の環状オリゴマー含有量が0.45重量%以下である。0.45重量%を超えると成形品のヤケやゲルの原因となり、特に光学材料にあつては光学部品の性能に直接悪影響を及ぼすケースがある。

他方、該ポリマー中の末端水酸基（芳香族ジヒドロキシ化合物由来）分率が20モル%以下である。

20モル%を超えると樹脂の成形時に熱劣化によるヤケ、ゲルが生成しやすく、耐候性を悪化させる。特に光学材料にあつては、初期の着色化や異物の生成の点で光学部品の性能に直接悪影響を及ぼすケースがある。

なお、上記ポリマー構造、残留モノマー、アセトン可溶分、環状オリゴマー含有量及び該ポリマー中の末端水酸基分率の測定方法については後述する。

〔II〕 製造法

〔原料〕

本発明においては、（A）芳香族ジヒドロキシ化合物及び（B）ポリオルガノシロキサン及び脂肪族多価アルコールから選ばれる少なくとも1種と（C）炭酸ジエステルとのエステル交換反応によりポリカーボネートが製造される。

（A）芳香族ジヒドロキシ化合物

ここで、本発明に好ましく用いられる（A）成分の芳香族ジヒドロキシ化合物としては、例えばビス（4-ヒドロキシフェニル）メタン；ビス（3-メチル-4-ヒドロキシフェニル）メタン；ビス（3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル）メタン；ビス（3,5-ジブロモ-

4-ヒドロキシフェニル)メタン; 1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン; 1, 1-ビス(2-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)エタン; 1, 1-ビス(2-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)エタン; 1-フェニル-1, 1-ビス(3-フルオロ-4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)エタン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(通称ビスフェノールA); 2, 2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン; 2, 2-ビス(2-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン; 2, 2-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン; 1, 1-ビス(2-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロパン; 2, 2-ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン; 2, 2-ビス(3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン; 2, 2-ビス(3-ブロモ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン; 2, 2-ビス(3, 5-ジフルオロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン; 2, 2-ビス(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン; 2, 2-ビス(3, 5-ジブロモ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-1-メチルフェニル)プロパン; 1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-tert-ブチルフェニル)プロパン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-ブロモフェニル)プロパン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-クロロフェニル)プロパン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル)プロパン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジブロモフェニル)プロパン;

2, 2-ビス (3-ブromo-4-ヒドロキシ-5-クロロフェニル)
プロパン; 2, 2-ビス (3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)
プロパン; 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ブタン; 2, 2-
ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) ブタン; 1, 1-ビス
(2-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) ブタン; 1,
1-ビス (2-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)
ブタン; 1, 1-ビス (2-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチ
ルフェニル) イソブタン; 1, 1-ビス (2-t-アミル-4-ヒド
ロキシ-5-メチルフェニル) ブタン; 2, 2-ビス (3, 5-ジク
ロロ-4-ヒドロキシフェニル) ブタン; 2, 2-ビス (3, 5-ジ
ブromo-4-ヒドロキシフェニル) ブタン; 4, 4-ビス (4-ヒド
ロキシフェニル) ヘブタン; 1, 1-ビス (2-t-ブチル-4-ヒ
ドロキシ-5-メチルフェニル) ヘブタン; 2, 2-ビス (4-ヒド
ロキシフェニル) オクタン; 1, 1- (4-ヒドロキシフェニル) エ
タンなどのビス (ヒドロキシアリール) アルカン類; 1, 1-ビス (4
-ヒドロキシフェニル) シクロペンタン; 1, 1-ビス (4-ヒドロ
キシフェニル) シクロヘキサン; 1, 1-ビス (3-メチル-4-ヒ
ドロキシフェニル) シクロヘキサン; 1, 1-ビス (3-シクロヘキ
シル-4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン; 1, 1-ビス (3
-フェニル-4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン; 1, 1-ビス
(4-ヒドロキシフェニル) -3, 5, 5-トリメチルシクロヘキ
サンなどのビス (ヒドロキシアリール) シクロアルカン類; ビス (4
-ヒドロキシフェニル) エーテル; ビス (4-ヒドロキシ-3-メチ
ルフェニル) エーテルなどのビス (ヒドロキシアリール) エーテル類;
ビス (4-ヒドロキシフェニル) スルフィド; ビス (3-メチル-4
-ヒドロキシフェニル) スルフィドなどのビス (ヒドロキシアリール)

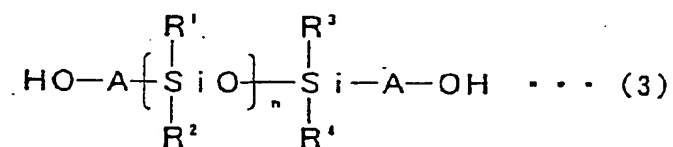
スルフィド類；ビス（４－ヒドロキシフェニル）スルホキシド；ビス（３－メチル－４－ヒドロキシフェニル）スルホキシド；ビス（３－フェニル－４－ヒドロキシフェニル）スルホキシドなどのビス（ヒドロキシアリール）スルホキシド類；ビス（４ヒドロキシフェニル）スルホン；ビス（３－メチル－４－ヒドロキシフェニル）スルホン；ビス（３－フェニル－４－ヒドロキシフェニル）スルホンなどのビス（ヒドロキシアリール）スルホン類、４，４’－ジヒドロキシビフェニル；４，４’－ジヒドロキシ－２，２’－ジメチルビフェニル；４，４’－ジヒドロキシ－３，３’－ジメチルビフェニル；４，４’－ジヒドロキシ－３，３’－ジシクロヘキシルビフェニル；３，３’－ジフルオロ－４，４’－ジヒドロキシビフェニルなどのジヒドロキシビフェニル類などが挙げられる。

上記以外の芳香族ジヒドロキシ化合物としては、ジヒドロキシベンゼン類、ハロゲン及びアルキル置換ジヒドロキシベンゼン類などがある。例えば、レゾルシン，３－メチルレゾルシン，３－エチルレゾルシン，３－プロピルレゾルシン，３－ブチルレゾルシン，３－ｔ－ブチルレゾルシン，３－フェニルレゾルシン，３－クミルレゾルシン；２，３，４，６－テトラフルオロレゾルシン；２，３，４，６－テトラブロモレゾルシン；カテコール，ヒドロキノン，３－メチルヒドロキノン，３－エチルヒドロキノン，３－プロピルヒドロキノン，３－ブチルヒドロキノン，３－ｔ－ブチルヒドロキノン，３－フェニルヒドロキノン，３－クミルヒドロキノン；２，５－ジクロロヒドロキノン；２，３，５，６－テトラメチルヒドロキノン；２，３，４，６－テトラ－ｔ－ブチルヒドロキノン；２，３，５，６－テトラフルオロヒドロキノン；２，３，５，６－テトラブロモヒドロキノンなどが挙げられる。

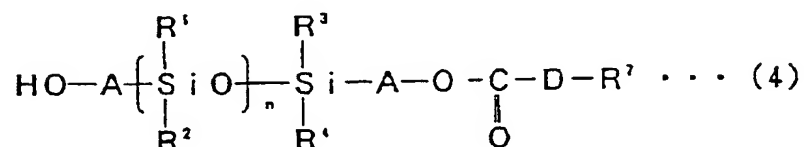
本発明の製造法において、(A)成分の芳香族ジヒドロキシ化合物としては、上記の化合物の一種又は二種以上を適宜選択して用いるが、これらの中では特にビスフェノールAが高品質で安定しており、好ましい。

(B) ポリオルガノシロキサン及び脂肪族多価アルコール

また、(B)成分のポリオルガノシロキサンとしては、出願人が特開平7-292113号公報で変性ポリオルガノシロキサン及びその製法で明らかにしているように、前記式(1)のポリシロキサン骨格に両末端が水酸基(式(3))又は片末端がアルキルカーボネート基又はアリアルアルキルカーボネート基(式(4))で封止されたポリオルガノシロキサンが用いられる。



(R¹ ~ R⁴、Aおよびnは上記式(1)と同じである。)



($R^1 \sim R^4$ 、Aおよびnは上記式(1)と同じであり、Dは単結合又は—O—結合を示す。 R^7 は炭素数1～20のアルキル基、炭素数7～20のアリールアルキル基で表される基を示す。)

そのポリシロキサン基としては、具体的にはポリジメチルシロキサン、ポリジエチルシロキサン、ポリジフェニルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン等である。また、末端水酸基はメトキシ基あるいはフェノキシ基で封止されていてもよい。さらに、ジメトキシジメチルシランのような単量体を用いてもよい。

(B)成分の使用は、ポリカーボネートの難燃性、流動性等を向上させる点で有効であるが、(B)成分の上記ポリオルガノシロキサンとしては式(1)の $R^1 \sim R^4$ がメチル基のものが安価で品質が安定しており、得られるポリカーボネートの流動性及び熱的性質の点で好ましい。なお、(B)成分の上記ポリオルガノシロキサンはその一種または二種以上を適宜選択して用いることができる。

また、(B)成分の脂肪族多価アルコールとしては、各種のものがある。例えば、1, 4-ブタンジオール；1, 2-プロパンジオール；1, 3-ブタンジオール；1, 5-ペンタジオール；1, 5-ヘキサジオール；1, 6-ヘキサジオール；2, 2-ジメチルプロパン-1, 3-ジオール；エチレングリコール；ジエチレングリコール；トリエチレングリコール；テトラエチレングリコール；オクタエチレングリコール；ジプロピレングリコール；N, N-メチルジエタノールアミン；シクロヘキサン-1, 3-ジオール；シクロヘキサン-1, 4-ジオール；1, 4-ジメチロールシクロヘキサン；p-キシリレングリコール；2, 2-ビス-(4-ヒドロキシシクロヘキシル)-プロパン及び二価アルコール又はフェノールのエトキシ化またはプロポキシ化生成物、例えばビス-オキシエチル-ビスフェノールA；ビ

スーオキシエチルーテトラクロロビスフェノールA又はビスーオキシエチルーテトラクロロヒドロキノンなどが挙げられる。

(B) 成分の使用は、ポリカーボネートの流動性を向上させる点で有効であるが、(B) 成分の上記脂肪族多価アルコールとしては二価アルコールが最も好ましく、中でも1, 4-ブタンジオールが得られるポリカーボネートの流動性及び熱的性質の点で好ましい。三価以上のヒドロキシ化合物、例えばグリセリンの場合は、その使用量が少量の場合は流動性の向上に有効に機能するが使用量が増大するにつれて、架橋反応の進行もあって却って流動性が低下する場合がある。なお、

(B) 成分の上記脂肪族多価アルコールはその一種または二種以上を適宜選択して用いることができる。

(C) 炭酸ジエステル

一方、(C) 成分として用いられる炭酸ジエステルとしては、各種のものがある。例えば、炭酸ジアリール化合物、炭酸ジアルキル化合物又は炭酸アルキルアリール化合物から選択される少なくとも一種の化合物である。

なお、炭酸ジアリール化合物としては、例えば、ジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネート、ビス(クロロフェニル)カーボネート、m-クレジルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス(ジフェニル)カーボネート、ビスフェノールAビスフェニルカーボネート、ジ-tert-ブチルフェニルカーボネート、ジクミルフェニルカーボネート、ジ-tert-オクチルフェニルカーボネートなどが挙げられる。また、炭酸ジアルキル化合物としては、例えば、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジシクロヘキシルカーボネート、ビスフェノールAビスメチルカーボネートなどが挙げられる。

そして、炭酸アルキルアリアル化合物としては、例えば、メチルフェニルカーボネート、エチルフェニルカーボネート、ブチルフェニルカーボネート、シクロヘキシルフェニルカーボネート、ビスフェノールAメチルフェニルカーボネート、メチルー ϵ -ブチルフェニルカーボネート、メチルクミルフェニルカーボネート、メチルー ϵ -オクチルフェニルカーボネートなどが挙げられる。

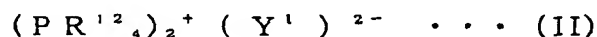
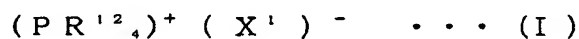
本発明において、(C)成分の炭酸ジエステルとしては、上記の化合物一種又は二種以上を適宜選択して用いるが、これらの中では、ジフェニルカーボネートを用いるのが好ましい。

〔触媒〕

(固相重合触媒)

本発明の製造方法においては、ポリカーボネートプレポリマーを調製した後、重合触媒として、四級ホスホニウム塩を用いて該プレポリマーを固相状態又は膨潤固相状態で重合させることが必要である。

四級ホスホニウム塩としては、特に制限はなく、各種のものがあるが、例えば一般式 (I) 又は (II)



で表される化合物が好ましく用いられる。

上記一般式 (I) 又は (II) において、 $R^{1,2}$ は有機基を示し、この有機基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロヘキシル基などのアルキル基やシクロアルキル基、フェニル基、トリル基、ナフチル基、ビフェニル基などのアリアル基、ベンジル基などのアリアルアルキル基などを挙げることができる。四つの $R^{1,2}$ はたがいにより異なってもよく、また二つの $R^{1,2}$ が結合して環構造を形成していてもよい。

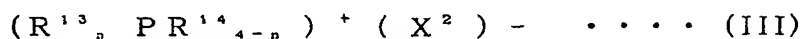
X1 はハロゲン原子、水酸基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、 $R'COO$ 、 HCO_3 、 $(R'O)_2P(=O)O$ 又は BR''_4 などの1価のアニオン形成が可能な基を示す。ここで、 R' はアルキル基やアリール基などの炭化水素基を示し、二つの $R'O$ はたがいにも同一でも異なっているもよい。また R'' は水素原子又はアルキル基やアリール基などの炭化水素基を示し、四つの R'' はたがいにも同一でも異なっているもよい。 Y^1 は CO_3 などの2価のアニオン形成が可能な基を示す。

このような四級ホスホニウム塩としては、例えばテトラフェニルホスホニウムヒドロキシド、テトラナフチルホスホニウムヒドロキシド、テトラ(クロロフェニル)ホスホニウムヒドロキシド、テトラ(ビフェニル)ホスホニウムヒドロキシド、テトラトリルホスホニウムヒドロキシド、テトラメチルホスホニウムヒドロキシド、テトラエチルホスホニウムヒドロキシド、テトラブチルホスホニウムヒドロキシドなどのテトラ(アリール又はアルキル)ホスホニウムヒドロキシド類、さらにはテトラメチルホスホニウムテトラフェニルボレート、テトラフェニルホスホニウムブロミド、テトラフェニルホスホニウムフェノレート、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、メチルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、ベンジルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、ビフェニルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、テトラトリルホスホニウムテトラフェニルボレート、テトラフェニルホスホニウムフェノレート、テトラ(p-tert-ブチルフェニル)ホスホニウムジフェニルホスフェート、トリフェニルブチルホスホニウムフェノレート、トリフェニルブチルホスホニウムテトラフェニルボレートなどが挙げられる。

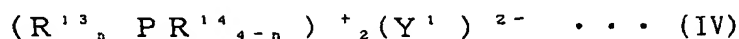
これらの四級ホスホニウム塩の中で、触媒活性が高く、かつ熱分解

が容易でポリマー中に残留しにくいなどの点から、アルキル基を有するホスホニウム塩、具体的には、テトラメチルホスホニウムメチルトリフェニルボレート、テトラエチルホスホニウムエチルトリフェニルボレート、テトラプロピルホスホニウムプロピルトリフェニルボレート、テトラブチルホスホニウムブチルトリフェニルボレート、テトラブチルホスホニウムテトラフェニルボレート、テトラエチルホスホニウムテトラフェニルボレート、トリメチルエチルホスホニウムトリメチルフェニルボレート、トリメチルベンジルホスホニウムベンジルトリフェニルボレート等が好適である。また、テトラメチルホスホニウムヒドロキシド、テトラエチルホスホニウムヒドロキシド、テトラブチルホスホニウムヒドロキシドなどのテトラアルキルホスホニウム塩は、分解温度が比較的低いので、容易に分解し、製品ポリカーボネートに不純物として残る恐れが小さい。また、炭素数が少ないので、ポリカーボネートの製造における原単位を低減でき、コスト的に有利であるという点で好ましい。

また、上記一般式(I)又は(II)で表される化合物以外に、例えば2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのビス-テトラフェニルホスホニウム塩、エチレンビス(トリフェニルホスホニウム)ジプロミド、トリメチレンビス(トリフェニルホスホニウム)-ビス(テトラフェニルボレート)なども挙げることができる。さらには、アリール基及び/又は分岐状アルキル基を有する四級ホスホニウム塩も用いることができる。例えば、一般式(III)



又は、一般式(IV)



で表される化合物が用いられる。

上記一般式 (III) 又は (IV) において、

n : 1 ~ 4 の整数である。

R^{13} : アリール基又は分岐状アルキル基から選ばれた少なくとも1つを示す。分岐状アルキル基とは、「R。C-」なる構造を有し、ここで、Rは、水素、アルキル基、置換基を有するアルキル基、アリール基及び置換基を有するアリール基から選ばれた少なくとも1つであり、3つのRのうち少なくとも2つが結合して環構造を形成していてもよい。但し、同時に2個が水素である場合は除く。例えばシクロアルキル基、イソプロピル基、tert-ブチル基などの分岐状アルキル基やベンジル基などのアリールアルキル基などを挙げることができる。

n が2以上の場合、Rは同一でも異なってもよい。

R^{14} : アルキル基、置換基を有するアルキル基、アリール基又は置換基を有するアリール基である。

X^2 : ハロゲン原子、水酸基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、 $R'COO$ 、 HCO 、 $(R'O)_2P(=O)O$ 又は BR'' 、などの1価のアニオン形成が可能な基を示す。ここで、 R' はアルキル基やアリール基などの炭化水素基を示し、二つの $R'O$ はたがいにより同一でも異なってもよい。また R'' は水素原子又はアルキル基やアリール基などの炭化水素基を示し、四つの R'' はたがいにより同一でも異なってもよい。

Y^1 : CO 、などの2価のアニオン形成が可能な基を示す。

このような四級ホスホニウム塩としては、例えばテトラフェニルホスホニウムヒドロキシド、テトラナフチルホスホニウムヒドロキシド、テトラ(クロロフェニル)ホスホニウムヒドロキシド、テトラ(ビフェニル)ホスホニウムヒドロキシド、テトラトリルホスホニウムヒドロキシド、テトラヘキシルホスホニウムヒドロキシドなどのテトラ(ア

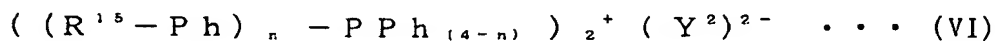
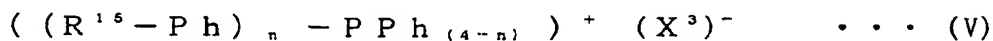
リール又はアルキル) ホスホニウムヒドロキシド類、メチルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド, エチルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド, プロピルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド, ブチルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド, オクチルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド, テトラデシルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド, ベンジルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド, エトキシベンジルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド, メトキシメチルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド, アセトキシメチルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド, フェナシルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド, クロロメチルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド, ブロモメチルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド, ビフェニルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド, ナフチルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド, クロロフェニルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド, フェノキシフェニルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド, メトキシフェニルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド, アセトキシフェニルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド, ナフチルフェニルトリフェニルホスホニウムヒドロキシドなどのモノ (アリアル又はアルキル) トリフェニルホスホニウムヒドロキシド類、フェニルトリメチルホスホニウムヒドロキシド, ビフェニルトリメチルホスホニウムヒドロキシド, フェニルトリヘキシルホスホニウムヒドロキシド, ビフェニルトリヘキシルホスホニウムヒドロキシドなどのモノ (アリール) トリアルキルホスホニウムヒドロキシド類、ジメチルジフェニルホスホニウムヒドロキシド, ジエチルジフェニルホスホニウムヒドロキシド, ジ (ビフェニル) ジフェニルホスホニウムヒドロキシドなどのジアリアルジアルキルホスホニウムヒドロキシド類、さらにはテトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート, テトラ

ナフチルホスホニウムテトラフェニルボレート, テトラ (クロロフェニル) ホスホニウムテトラフェニルボレート, テトラ (ビフェニル) ホスホニウムテトラフェニルボレート, テトラトリルホスホニウムテトラフェニルボレートなどのテトラアリアルホスホニウムテトラフェニルボレート類、メチルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート, エチルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート, プロピルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート, ブチルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート, オクチルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート, テトラデシルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート, ペンジルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート, エトキシベンジルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート, メトキシメチルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート, アセトキシメチルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート, フェナシルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート, クロロメチルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート, ブロモメチルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート, ビフェニルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート, ナフチルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート, クロロフェニルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート, フェノキシフェニルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート, アセトキシフェニルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート, ナフチルフェニルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレートなどのモノ (アリアル又はアルキル) トリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート類、フェニルトリメチルホスホニウムテトラフェニルボレート, ビフェニルトリメチルホスホニウムテトラフェニルボレート, フェニルトリヘキシルホスホ

ニウムテトラフェニルボレート、ビフェニルトリヘキシルホスホニウムテトラフェニルボレートなどのモノアリアルトリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレート類、ジメチルジフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、ジエチルジフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、ジ（ビフェニル）ジフェニルホスホニウムテトラフェニルボレートなどのジアリアルジアルキルホスホニウムテトラフェニルボレート類が挙げられる。

さらに、対アニオンとして、上記のヒドロキシドやテトラフェニルボレート類の代わりに、フェノキシドなどのアリアルオキシ基、メトキシド、エトキシドなどのアルキルオキシ基、アセテートなどのアルキルカルボニルオキシ基、ベンゾネートなどのアリアルカルボニルオキシ基、クロライド、ブロマイドなどのハロゲン原子を用いた上記四級ホスホニウム塩が挙げられる。また、上記一般式（XI）で表される化合物以外に、一般式（XII）で表されるような2価の対アニオンを有するもの、例えばビス（テトラフェニルホスホニウム）カーボネート、ビス（ビフェニルトリフェニルホスホニウム）カーボネートなどの四級ホスホニウム塩や、さらに、例えば2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパンのビス-テトラフェニルホスホニウム塩、エチレンビス（トリフェニルホスホニウム）ジブロミド、トリメチレンビス（トリフェニルホスホニウム）-ビス（テトラフェニルボレート）なども挙げることができる。

さらには、一般式（V）又は（VI）であらわされる化合物も用いられる。



〔式中、R¹⁵は有機基を示し、たがいに同一でも異なってもよく、

X^3 はハロゲン原子、水酸基、アルキルオキシ基、アリアルオキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アリアルカルボニルオキシ基、 HCO_3 、又は BR_4 （ R は水素原子又は炭化水素基を示し、4つの R はたがい
に同一でも異なってもよい）を示し、 Ph はフェニル基を示し、 Y^2 は CO_3 を示し、 n は1～4の整数を示す。]

このような四級ホスホニウム化合物の具体例としては、例えばテトラフェニルホスホニウムヒドロキシド、ビフェニルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド、メトキシフェニルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド、フェノキシフェニルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド、ナフチルフェニルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、ビフェニルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、メトキシフェニルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、フェノキシフェニルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、ナフチルフェニルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、テトラフェニルホスホニウムフェノキシド、ビフェニルトリフェニルホスホニウムフェノキシド、メトキシフェニルトリフェニルホスホニウムフェノキシド、フェノキシフェニルトリフェニルホスホニウムフェノキシド、ナフチルフェニルトリフェニルホスホニウムフェノキシド、テトラフェニルホスホニウムクロライド、ビフェニルトリフェニルホスホニウムクロライド、メトキシフェニルトリフェニルホスホニウムクロライド、フェノキシフェニルトリフェニルホスホニウムクロライド又はナフチルフェニルトリフェニルホスホニウムクロライドなどが挙げられる。

分岐状アルキル基を含む四級ホスホニウム塩の具体例としては、イ

ソプロピルトリメチルホスホニウム；イソプロピルトリエチルホスホニウム；イソプロピルトリブチルホスホニウム；イソプロピルトリフェニルホスホニウム；テトライソプロピルホスホニウム；シクロヘキシルトリエチルホスホニウム；シクロヘキシルトリメチルホスホニウム；シクロヘキシルトリブチルホスホニウム；シクロヘキシルトリフェニルホスホニウム；テトラシクロヘキシルホスホニウム；1, 1, 1-トリフェニルメチルトリメチルホスホニウム；1, 1, 1-トリフェニルメチルトリエチルホスホニウム；1, 1, 1-トリフェニルメチルトリブチルホスホニウム；1, 1, 1-トリフェニルメチルトリフェニルホスホニウムなどを挙げることができる。対アニオンに係る X^3 の具体例としては、ヒドロキサイド；ボロハイドライド；テトラフェニルボレート；アセテート；プロピオネート；フルオライド；クロライド；ハイドロカーボネートなどを挙げることができる。また、 Y^2 の具体例としては、カーボネートなどを挙げることができる。分岐状アルキル基を含む四級ホスホニウム（カチオン）と X または Y （アニオン）とからなる塩の具体例としては、上記各種具体例の組合せから種々のものを挙げることができ、イソプロピルトリメチルホスホニウムヒドロキサイド；シクロヘキシルトリフェニルホスホニウムクロライド；1, 1, 1-トリフェニルメチルトリエチルホスホニウムアセテート；ビス（イソプロピルトリエチルホスホニウム）カーボネート等が例示できる。

これら分岐状アルキル基を含む四級ホスホニウム塩のうち、特にシクロヘキシルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレートやシクロペンチルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレートが触媒効果と得られるポリカーボネートの品質とのバランスに優れる点で好ましく使用される。さらには、テトラメチルホスホニウムアセテ-

ト、テトラエチルホスホニウムアセテート、テトラプロピルホスホニウムアセテート、テトラブチルホスホニウムアセテート、テトラペンチルホスホニウムアセテート、テトラヘキシルホスホニウムアセテート、テトラヘプチルホスホニウムアセテート、テトラオクチルホスホニウムアセテート、テトラデシルホスホニウムアセテート、テトラドデシルホスホニウムアセテート、テトラトリルホスホニウムアセテート、テトラフェニルホスホニウムアセテート、テトラメチルホスホニウムベンゾエート、テトラエチルホスホニウムベンゾエート、テトラプロピルホスホニウムベンゾエート、テトラフェニルホスホニウムベンゾエート、テトラメチルホスホニウムホルメート、テトラエチルホスホニウムホルメート、テトラプロピルホスホニウムホルメート、テトラフェニルホスホニウムホルメート、テトラメチルホスホニウムプロピオネート、テトラエチルホスホニウムプロピオネート、テトラプロピルホスホニウムプロピオネート、テトラメチルホスホニウムブチレート、テトラエチルホスホニウムブチレート、テトラプロピルホスホニウムブチレートなどのカルボン酸塩もあげることができる。

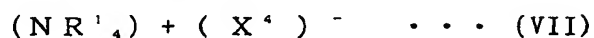
なお、これらの四級ホスホニウム塩は、金属不純物の含有量ができるだけ少ないものが好ましく、特にアルカリ金属及びアルカリ土類金属化合物の含有量が50 ppm以下のものが好適である。

(予備重合触媒)

また、本発明においては、芳香族ジヒドロキシ化合物及びポリオルガノシロキサン及び脂肪族多価アルコールから選ばれる少なくとも1種と炭酸ジエステルとを加熱して予備重合を行いポリカーボネートプレポリマーを調製する際、重合触媒として、含窒素有機塩基性化合物を用いることができる。さらには、四級ホスホニウム塩も用いることができる。含窒素有機塩基性化合物としては、特に制限はなく、各種

のものがある。例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、ジメチルベンジルアミンなどの脂肪族第三級アミン化合物、トリフェニルアミンなどの芳香族第三級アミン化合物、N, N-ジメチル-4-アミノピリジン, 4-ジエチルアミノピリジン, 4-ピロリジノピリジン, 4-アミノピリジン, 2-アミノピリジン, 2-ヒドロキシピリジン, 4-ヒドロキシピリジン, 2-メトキシピリジン, 4-メトキシピリジン, イミダゾール, 2-メチルイミダゾール, 4-メチルイミダゾール, 2-ジメチルアミノイミダゾール, 2-メトキシイミダゾール, 2-メルカプトイミダゾール, アミノキノリン, ジアザビシクロオクタン (DABCO) などの含窒素複素環化合物が挙げられる。

さらに、一般式 (VII)



で表される四級アンモニウム塩を挙げることができる。上記一般式 (VII) において、 R^1 は有機基、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロヘキシル基などのアルキル基やシクロアルキル基、フェニル基、トリル基、ナフチル基、ビフェニル基などのアリール基、ベンジル基などのアリールアルキル基などを示す。四つの R^1 はたがいに同一でも異なってもよく、また二つの R^1 が結合して環構造を形成していてもよい。 X^-

はハロゲン原子、水酸基又は BR_4 を示す。ここで、 R は水素原子又はアルキル基やアリール基などの炭化水素基を示し、四つの R はたがいに同一でも異なってもよい。このような四級アンモニウム塩としては、例えばテトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシ

ド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシドなどのアルキル基、アリール基、アルアリール基などを有するアンモニウムヒドロキシド類、テトラメチルアンモニウムボロハイドライド、テトラブチルアンモニウムボロハイドライド、テトラブチルアンモニウムテトラフェニルボレート、テトラメチルアンモニウムテトラフェニルボレートなどの塩基性塩が挙げられる。

これらの含窒素有機塩基性化合物の中で、触媒活性が高く、かつ熱分解が容易でポリマー中に残留しにくいなどの点から、上記一般式 (V11) で表される四級アンモニウム塩、具体的にはテトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、テトラメチルアンモニウムボロハイドライド、テトラブチルアンモニウムボロハイドライドが好ましく、特にテトラメチルアンモニウムヒドロキシドが好適である。このような含窒素有機塩基性化合物は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。なお、これらの含窒素有機塩基性化合物及び四級アンモニウム塩は、金属不純物の含有量ができるだけ少ないものが好ましく、特にアルカリ金属及びアルカリ土類金属化合物の含有量が 50 ppm 以下のものが好適である。また、かかる触媒として用いられる四級ホスホニウム塩としては、前記固相重合用触媒のところで示したものをを用いることができる。

本発明においては、原料である (A) 成分の芳香族ジヒドロキシ化合物 1 モルに対して、重合触媒として、上記四級ホスホニウム塩を好ましくは $10^{-8} \sim 10^{-2}$ モル、より好ましくは $10^{-7} \sim 10^{-3}$ モル用い、含窒素有機塩基性化合物を好ましくは $10^{-8} \sim 10^{-2}$ モル、より好ましくは $10^{-7} \sim 10^{-3}$ モル用いるのが望ましい。四級ホスホニウム塩の使用量が 10^{-8} モル未満では反応後期での触媒活性が不十分と

なり、また 10^{-2} モルを超えるとコストアップに繋がり好ましくない。
含窒素有機塩基性化合物の使用量が 10^{-6} モル未満では反応初期での触媒活性が不十分となり、また 10^{-2} モルを超えるとコストアップに繋がり好ましくない。

〔重合〕

本発明の製造方法では、通常の原料である（A）成分の芳香族ジヒドロキシ化合物と（B）成分のポリオルガノシロキサン及び脂肪族多価アルコールから選ばれる少なくとも1種及び（C）成分の炭酸ジエステルを用いて予備重合を行い、プレポリマーを調製した後、四級ホスホニウム塩を触媒に用いて該プレポリマーを固相状態又は膨潤固相状態で重合させることにより、品質の優れたポリカーボネート共重合体を得ることができる。具体的には、公知のエステル交換法に準じて反応を進行させればよい。本発明の好ましい製造方法には、以下の方法等があり、それぞれについて好ましい製造方法の手順及び条件を具体的に示す。

（予備重合）

本発明における製造方法では、予備重合工程で得られたプレポリマーを結晶化させた後、固相重合させるが、該予備重合工程においては、芳香族ジヒドロキシジアリール化合物、ポリオルガノシロキサン及び脂肪族多価アルコールから選ばれる少なくとも1種及びジアリールカーボネートに好ましくは前記した予備重合触媒の中から選ばれる少なくとも1種の化合物を添加し、加熱下に反応させ芳香族モノヒドロキシ化合物を脱離させながら、プレポリマーを調製する。この反応はジアリールカーボネート、芳香族ジヒドロキシジアリール化合物、ポリオルガノシロキサン及び脂肪族多価アルコールから選ばれる少なくとも1種のいずれかとの競争反応であり、両ヒドロキシ化合物の反応性に

差が無ければオルガノシロキサン単位及び脂肪族多価アルコール単位が芳香族ポリカーボネート構成単位にランダムに結合した共重合ポリマーが得られる。

この予備重合工程で製造されるプレポリマーの重合平均分子量は、好ましくは2000～20000、より好ましくは2500～15000、さらに好ましくは4000～12000の範囲で選ばれる。この重量平均分子量が2000未満では、固相重合の反応時間が長くなってしまい好ましくないし、一方、20000より大きくする必要性は少ない。また、重縮合反応の進行に伴い水酸基末端がフェニルカーボネート基に置換されていくから、本工程により製造されるプレポリマーの末端比率は、プレポリマーの分子量と重合の最終目標とするポリマーの分子量によって設定される。その目安として一例を挙げると、プレポリマーの粘度平均分子量 (M_v) が7000であって最終目標ポリマーの分子量が20000とするとフェニルカーボネート末端：水酸基末端＝7：3である。

末端比率が上記範囲外であると、最終的な到達分子量が制限され、高分子量化を図ることが困難となる。なお、上記水酸基は、オルガノシロキサン由来のものであっても、芳香族ジヒドロキシ化合物由来のものであってもよい。

この予備重合反応は、熔融状態で実施されるのが好ましい。上記のような分子量の範囲のプレポリマーは、その熔融粘度がそれ程高くないため、工業的に実施することは容易である。勿論、上記予備重合反応を実施する場合、反応に不活性な溶媒、例えば塩化メチレン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、テトラクロロエタン、ジクロロベンゼン、テトラヒドロフラン、ジフェニルメタン、ジフェニルエーテルなどを用いてもよいが、通常は無溶媒かつ熔融状態で実施される。

この予備重合反応における (C) ジアリールカーボネートの (A) ジヒドロキシジアリール化合物及び (B) ポリオルガノシロキサン及び脂肪族多価アルコールから選ばれる少なくとも 1 種の合計との使用割合 (仕込比率) については、用いられるジヒドロキシジアリール化合物、ポリオルガノシロキサン及び脂肪族多価アルコールから選ばれる少なくとも 1 種及びジアリールカーボネートの種類や反応温度の他、反応条件によっても異なるが、該ジアリールカーボネートは、ジヒドロキシジアリール化合物及びポリオルガノシロキサン及び脂肪族多価アルコールから選ばれる少なくとも 1 種の合計 1 モルに対して、通常 0.9 ~ 2.5 モル、好ましくは 0.95 ~ 2.0 モル、より好ましくは 1.01 ~ 1.5 モルの割合で用いられる。

更に、(B) ポリオルガノシロキサン及び脂肪族多価アルコールから選ばれる少なくとも 1 種と (A) ジヒドロキシジアリール化合物との使用割合 (仕込比率) についても、最終的なポリマーにおけるポリオルガノシロキサン単位又は脂肪族多価アルコール単位の構成割合をどう目標設定するかに依存し、用いられるジアリールカーボネート及びポリオルガノシロキサン及び脂肪族多価アルコールから選ばれる少なくとも 1 種の種類や反応温度の他、反応条件によっても異なる。最終的なポリマーにおけるポリオルガノシロキサン単位又は脂肪族多価アルコール単位の構成割合 (モル分率) が 0.1 ~ 30 モル% であり、該ポリオルガノシロキサン及び脂肪族多価アルコールから選ばれる少なくとも 1 種は、ジヒドロキシジアリール化合物 1 モルに対して、ポリオルガノシロキサン単位又は脂肪族多価アルコール単位で通常 0.001 ~ 0.30 モル、好ましくは 0.005 ~ 0.20 モルの割合で用いられる。また、反応条件によっては、予備重合反応の途中で、

いずれかの成分の一部又は全成分が留出してくる場合があるが、その場合には、所定の量比になるように、いずれかの成分を予備重合反応の途中で追加してもよい。

上記予備重合工程を実施する際の反応温度及び反応時間は、原料であるジヒドロキシジアリール化合物、ポリオルガノシロキサン及び脂肪族多価アルコールから選ばれる少なくとも1種及びジアリールカーボネートの種類や量、必要に応じて用いられる触媒の種類や量、得られるプレポリマーの必要重合度、又は、他の反応条件などによって異なるが、好ましくは50～350℃、より好ましくは100～320℃の範囲の温度で、好ましくは1分～100時間、より好ましくは2分～10時間の範囲で選ばれる。プレポリマーを着色させないためには、可能な限り低温で、且つ短時間で予備重合反応を行うことが望ましく、特に好ましい条件は、反応温度が150～280℃の範囲で、且つ反応時間が数分～数時間の範囲で選ばれる。本反応の方法では、この予備重合で比較的分子量のプレポリマーを製造すればよいので、前記条件下で容易に必要な重合度を有するプレポリマーを得ることができる。

この予備重合反応においては、反応の進行に伴って、ジアリールカーボネートに基づくアリール基にヒドロキシル基の結合した化合物である芳香族モノヒドロキシ化合物が生成してくるが、これを反応系外へ除去することによって、その速度が高められるので、効果的なかき混ぜを行うと同時に、窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素などの不活性ガスや低級炭化水素ガスなどを導入して、生成してくる該芳香族モノヒドロキシ化合物をこれらのガスに同伴させて除去する方法、減圧下に反応を行う方法、又はこれらを併用した方法などが好ましく用いられる。

このようなプレポリマー製造工程で用いる反応器は、従来から知られた重合反応器であれば何れを用いてもよく、例えばジャケット、外部熱交換器等で温度制御された攪拌機付の縦型反応器あるいは横型反応器が好適である。反応工程は一段でも良いし、それ以上の工程に分けて製造することもできる。また、反応器は一基以上の反応器を直列又は並列に接続して用いることもできる。この製造は、バッチ法あるいは連続法、又はこれらを併用した方法の何れを用いても良いが、生産性等を考慮すると連続法が好ましい。プレポリマー製造工程は、フェノールに次いで蒸気圧の高い炭酸ジエステル類の系外への留去を防止することが重要である。そのため先ず、原料であるジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステル類とを一緒に又は別々に溶融して反応器に供給する、あるいは溶融させたジヒドロキシ化合物に炭酸ジエステルの粉末を加えて原料の溶融物を得るなどの方法を工夫することが必要である。また、未反応の炭酸ジエステル類の留去が、高温、高真空である程留去し易いというように、温度及び圧力に密接に関係しているため、反応器の温度及び圧力条件を制御するのに、フェノールの留去速度やプレポリマーの粘度から反応進行度を演算し、それらをフィードバックコントロールすることが好ましい。さらに、炭酸ジエステル類の留去を減少させるために、反応器とコンデンサーの間に、還流塔や蒸留塔を設けることは好ましい方法である。

(プレポリマーのフレーク化)

プレポリマーをフレーク化させる方法については、特に制限はないが、本発明においては、溶媒処理法及び加熱結晶化法が好ましく用いられる。前者の溶媒処理法は、適当な溶媒を用いてプレポリマーをフレーク化させる方法であり、具体的に使用できる好ましい溶媒としては、例えばクロロメタン、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、

クロロエタン，ジクロロエタン（各種），トリクロロエタン（各種），トリクロロエチレン，テトラクロロエタン（各種）などの脂肪族ハロゲン化炭化水素類；クロロベンゼン，ジクロロベンゼンなどの芳香族ハロゲン化炭化水素類；テトラヒドロフラン，ジオキサンなどのエーテル化合物類；酢酸メチル，酢酸エチルなどのエステル化合物類；アセトン，メチルエチルケトンなどのケトン化合物類；ベンゼン，トルエン，キシレンなどの芳香族炭化水素類などが挙げられる。これらの溶媒は、1種用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。プレポリマーの溶媒処理に用いられる溶媒の使用量は、プレポリマーや溶媒の種類、あるいは必要結晶化度、処理温度などによっても異なるが、好ましくはプレポリマーに対して重量基準で0.05～100倍、より好ましくは0.1～50倍の範囲で選ばれる。

一方、加熱結晶化法は、該プレポリマーを目的とする芳香族ポリカーボネートのガラス転移温度以上で、且つ該プレポリマーが溶融し始める温度未満の範囲の温度で加熱することによって、結晶化させる方法である。この方法は、単にプレポリマーを加熱下で保持するのみで、結晶化させることができるので、極めて容易に工業的に実施しうる。このような簡単な方法によって、全末端基中のアリアルカーボネート基末端が50モル%より多い比較的低分子量の実質的に非晶性のプレポリマーを結晶化できることは、全く予想外のことであった。この加熱結晶化を行う温度 T_c （℃）については、目的とする芳香族ポリカーボネートのガラス転移温度以上で、且つ該プレポリマーの溶融温度 T_m （℃）未満であればよく、特に制限はないが、低い温度ではプレポリマーの結晶化速度が遅いので、特に好ましい加熱結晶化温度 T_c （℃）は、式

$$T_m - 50 \leq T_c < T_m \quad \dots \quad (VIII)$$

で示される範囲で選ばれる。

このプレポリマーの加熱結晶化は、前記範囲における一定の温度に保持して実施してもよいし、温度を連続的又は不連続的に変化させながら実施してもよく、また、これらを組み合わせた方法で実施することもできる。温度を変化させながら実施する方法としては、加熱結晶化の進行に伴って、一般にプレポリマーの熔融温度が上昇していくので、この上昇速度と同じような速度で温度を上昇させながら加熱結晶化させる方法が特に好ましい。このように温度を変化させながら加熱結晶化させる方法は、一定の温度下での加熱結晶化法に比べて、プレポリマーの結晶化速度が速く、且つその熔融温度より高めることができる。加熱結晶化の時間は、プレポリマーの化学組成や触媒の有無、結晶化温度や結晶化方法などにより異なるが、好ましくは1～200時間の範囲である。結晶化工程を経たプレポリマーが結晶化していることは、該プレポリマーの透明性がなくなっていることから容易に判定することができるが、勿論X線回折によっても確認できる。

また他のフレーク化の方法としては、従来から知られている方法、例えば転動造粒法、押出し造粒法、圧縮造粒法、熔融造粒法、噴霧乾燥造粒法、流動層造粒法、破碎造粒法、攪拌造粒法、液相造粒法又は真空凍結造粒法などが、場合に応じて使用可能である。フレークの形状としては、特に制限はないが、操作性からペレット、ビーズ状、顆粒状、粉末状が好ましい。さらには微細粒子の凝集体や多孔質体が好ましく、微細粒子を生成及び／又は凝集させる方法が好ましい。ここで、粒子の比表面積としては、 $0.15 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上が好ましい。また、膨潤溶媒にプレポリマーを一度溶解して、そこへポリカーボネートに対する貧溶媒を混合しながら、フレーク化する攪拌造粒法なども有効である。なお、重合に際しては、フレークの乾燥は特に必要とされな

い。

フレークの粒径は、操作性とガス流通速度に依存するが、通常は10ミクロン～10cm程度の範囲であり、好ましくは100ミクロン～1cmの範囲である。粒径が上記範囲より微細すぎると、ガスの流通とともに微粉が同伴され、バルブや配管の閉塞及び溶媒回収工程への悪影響などが生じる可能性がある。また、粒径が上記範囲より大きくなると流通ガスの拡散距離が増大し、反応が長時間化する。フレーク化条件は、プレポリマー分子量や造粒法、また、溶媒を使用する系では使用する溶媒の種類及び沸点により異なるが、好ましいフレークの形状としては、特に制限はないが、大きな塊状のものは反応速度が遅く、且つ取扱いが煩雑であるなどの点から好ましくなく、ペレット状、ビーズ状、顆粒状、粉末状などの形状のものが好適である。また、結晶化度の固体状のプレポリマーを適当な大きさに破碎したものも好ましく用いられる。溶媒処理によって結晶化されたプレポリマーは、通常多孔質の顆粒状又は粉末状で得られ、このような多孔質のプレポリマーは、固相重合の際に副生してくる芳香族モノヒドロキシ化合物の抜き出しが容易であるため、特に好ましい。

(固相重合)

固相重合工程においては、予備重合段階で予備重合触媒とともに固相重合重合触媒を添加するか或いは予備重合後に固相重合触媒を添加して、固相重合触媒を含む固体状プレマーを固体状態を維持したまま重合が行われる。

反応は副生する芳香族モノヒドロキシ化合物を系外に抜き出すことによって促進される。そのためには、窒素，アルゴン，ヘリウム，二酸化炭素などの不活性ガスあるいは低級炭化水素ガスなどを導入して、これらのガスに随伴させて除去する方法、減圧下に反応を行う方法、

又はこれらを併用した方法などが好ましく用いられる。また、同伴用のガスを導入する場合には、これらのガスを反応温度付近の温度に加熱しておくことが望ましい。

この固相重合反応を実施する際の反応温度 T_p (°C) 及び反応時間については、結晶化プレポリマーの種類（化学構造，分子量等）や形状、結晶化プレポリマー中の触媒の有無，種類あるいは量、必要に応じて追加される触媒の種類あるいは量、結晶化プレポリマーの結晶化の度合や熔融温度 T_m' (°C) の違い、目的とする芳香族ポリカーボネートの必要重合度、又は、他の反応条件などによって異なるが、好ましくは目的とする芳香族ポリカーボネートのガラス転移温度以上で、且つ固相重合中の結晶化プレポリマーが熔融しないで、固相状態又は膨潤固相状態を保つ範囲の温度、より好ましくは式

$$T_m' - 50 \leq T_c < T_m' \quad \dots (IX)$$

で示される範囲の温度において、1分～100時間、さらに好ましくは0.1～50時間程度加熱することにより、固相重合反応が行われる。このような温度範囲としては、例えばビスフェノールAのポリカーボネートを製造する場合には、約150～260°Cが好ましく、特に約180～230°Cが好ましい。

上記固相重合工程では、重合中のポリマーにできるだけ均一に熱を与えるため、あるいは副生する芳香族モノヒドロキシ化合物の抜き出しを有利に進めるために、有効な攪拌方法としては、例えば攪拌翼による方法、反応器自身が回転する構造の反応器を用いる方法、又は加熱ガスによって流動させる方法などが好ましく用いられる。また、プレポリマーの結晶化を加熱結晶化によって実施する場合には、所定の結晶化度に到達させるための単なる加熱操作に引き続いて、系を減圧にしたり、系中に随伴用の加熱ガスを導入することによって、系中か

ら芳香族モノヒドロキシ化合物を抜き出し、固相重合を行うこともできる。

一般に工業的に有用な芳香族ポリカーボネートの重量平均分子量は、6000～20万程度であり、好ましくは1万～5万程度、より好ましくは1万3000～4万程度であるが、上記のような固相重合工程を実施することによって、このような重合度のポリカーボネートが容易に得られる。固相重合によって製造された芳香族ポリカーボネートの形状は、用いた結晶化プレポリマーの形状にも依存する場合があるが、通常、ビーズ状、顆粒状、粉末状などの粉体である。結晶化プレポリマーの固相重合によって得られた芳香族ポリカーボネートの結晶化度は、通常、元のプレポリマーの結晶化度より増大していることから、本発明の方法では、通常、結晶性芳香族ポリカーボネート粉体を得られる。勿論、固相重合によって、所定の分子量に揃った結晶性芳香族ポリカーボネート粉体を冷却せずに、そのまま押出機に導入してペレット化することもできるし、冷却せずに直接成形機に導入して成形することもできる。

本発明の方法によれば、予備重合と固相重合とによって、所望の平均分子量とポリオルガノシロキサン単位又は脂肪族アルコール残基／芳香族ジヒドロシ残基の共重合比を有する芳香族ポリカーボネートを製造することが可能であるが、重合に寄与する予備重合と固相重合との割合を広い範囲で変えることもできる。本発明を実施するにあたり、使用される反応装置の形式は、予備重合、結晶化及び固相重合のいずれの工程においても、回分式、連続式及びこれらを併用した方式など、いずれの方式のものを用いてもよい。また、予備重合工程では、比較的低分子量のプレポリマーを製造するだけなので、高粘度流体用の高価な反応装置は不要である。さらに、結晶化工程では、プレポリマー

を単に溶媒処理や加熱処理をすれば結晶化できるので、特別の装置は何ら必要としない。また、固相重合工程では、実質的に結晶化プレポリマーを加熱でき、副生する芳香族モノヒドロキシ化合物などを除去できるような装置であればよく特殊機器は必要としない。

〔膨潤固相重合法〕

本発明における第二の製造方法としては、フレーク化工程で得られたプレポリマーを結晶化させた後、膨潤固相重合させる方法がある。この製造方法は、エステル交換反応によりポリカーボネートを製造する方法において、副生するフェノールのような低分子化合物を脱揮又は抽出除去する場合、膨潤ガスにより膨潤状態にある高分子（プレポリマー）から、低分子化合物を脱揮又は抽出除去する方が、高粘度熔融高分子や結晶化した固体からの脱揮又は抽出除去よりも物質移動速度が速くなり、高効率で反応できることを応用したものである。

本発明における第二の製造方法は、粘度平均分子量2000～20000程度の予備重合工程、そのプレポリマーのフレーク化工程、及び、膨潤溶媒流通下で高分子量化する高分子量化工程（膨潤固相重合工程）に分けられる。なお、予備重合工程及びプレポリマーのフレーク化工程は前述した通りである。

（膨潤固相重合工程）

高分子量化工程（膨潤固相重合工程）では、プレポリマーのフレークを固相状態又は膨潤固相状態に維持したまま、さらに高分子量化する。該工程は、膨潤溶媒雰囲気下で固相重合し、膨潤効果により副生するフェノールの除去効率が向上することの特徴とする。この工程を経ることによって、通常の熔融エステル交換反応に比べて低温化が可能であり、さらに通常の固相重合や熔融エステル交換に比較して大幅な反応時間の短縮が可能である。ここで使用する膨潤溶媒は、ポリカ

ーボネートを以下に示す反応条件で膨潤可能な単一膨潤溶媒、それらの単一膨潤溶媒の混合物、又は、単一膨潤溶媒あるいはそれらの混合物にポリカーボネートの貧溶媒を単一あるいは数種の混合物として混合したものを示す。即ち、膨潤溶媒を使用することで、常に以下の反応条件で膨潤可能な溶媒が、系内に存在することになる。なお、膨潤溶媒中には、ポリカーボネートに対しての貧溶媒が混合されることもあるが、これは膨潤形態を制御するためである。また、本工程における膨潤状態とは、以下に示した反応条件の範囲において、反応原料であるプレポリマーフレークを熱膨潤値以上に体積的又は重量的に増加した状態をいい、膨潤溶媒とは、下記反応条件の範囲において完全に気化する沸点を有するか、又は通常 50 mmHg 以上、好ましくは 200 mmHg 以上の蒸気圧を有する単一化合物あるいはそれらの混合物であり、同時に上記の膨潤状態を形成させることができるものをいう。

このような膨潤溶媒は、上記の膨潤条件を満たしていれば、特に制限はない。例えば、通常溶解度パラメーターが $4 \sim 20 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ の範囲、好ましくは $4 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ の範囲にある芳香族化合物や含酸素化合物が該当する。15 を越える条件では、エステル交換反応に溶媒が関与する可能性から水酸基、カルボキシ基、アミノ基、アミド基、シアノ基、ニトロ基等の比較的水素結合性の高い官能基を有した溶媒は使用すべきではない。さらに、環境面からハロゲン系溶媒の使用も好ましくない。具体的な膨潤溶媒としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、プロピルベンゼン、ジプロピルベンゼン等の芳香族炭化水素；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類などが挙げられる。これらの中でも、炭素数 6 ～

20の芳香族炭化水素の単一化合物又はそれらの混合物が好ましい。また、膨潤溶媒と混合される貧溶媒の条件としては、下記の反応条件で溶媒へのポリカーボネート溶解度が0.1重量%以下であり、反応に関与する可能性が少ない直鎖又は分岐鎖を有する炭素数4～18の飽和炭化水素化合物、あるいは炭素数4～18で且つ低度の不飽和炭化水素化合物が好ましい。膨潤溶媒及び貧溶媒の沸点が共に、250℃を越えると残留溶剤の除去が困難となり、品質が低下する可能性があり好ましくない。このような貧溶媒と膨潤溶媒とを混合して用いる場合には、その混合溶媒中に膨潤溶媒が1重量%以上含有されていれば良く、好ましくは5重量%以上の膨潤溶媒を混合溶媒中に存在させる。

この膨潤固相重合工程では、反応温度が好ましくは100～240℃、より好ましくは150～220℃であり、反応時の圧力が好ましくは10 Torr～5 kg/cm² G、特に好ましくは大気圧下で実施する。反応温度が上記範囲より低いとエステル交換反応が進行せず、反応温度がプレポリマーの融点を超える高温条件では、固相状態又は膨潤固相状態を維持できず、粒子間で融着等の現象が生じ、運転操作性が著しく低下する。従って、反応温度は融点以下にする必要がある。この膨潤固相重合工程での反応触媒には、四級ホスホニウム塩及び必要に応じて他の触媒も用いられるが、プレポリマー製造工程で添加し、残存しているものをそのまま使用しても、あるいは前記触媒を再度粉末、液体又は気体状態で添加してもよい。また、必要に応じて、前記末端停止剤や酸化防止剤を粉体、液体又は気体状態で添加することにより、得られるポリカーボネートの品質を向上させることもできる。

膨潤溶媒ガスの供給は、液体状態で反応器に供給し反応器内で気化させても、予め熱交換器などにより気化させた後、反応器に供給してもよい。また、膨潤溶媒ガスの流通方向は、プレポリマーの雰囲気ガ

スが置換できれば、垂直方向の上方又は下方から、あるいは水平方向に流通させてもよい。この際、反応器の形状により、ガスの供給口は一箇所又は二箇所以上あってもよく、流通方向を組み合わせることや流通箇所を限定することも可能である。膨潤溶媒ガスの流通速度は、 $1 \times 10^{-3} \text{ cm} / \text{秒}$ 以上であればよく、好ましくは $1 \times 10^{-3} \text{ cm} / \text{秒}$ 以上がよい。また、ガス供給量としてはプレポリマー 1 g 当たり 0.5 リットル（標準状態）/ h r 以上のガスを反応器に供給することが好ましい。膨潤溶媒ガスの流通量は反応速度と密接に関係し、フェノール除去効果と同時に熱媒体としての作用をもしているため、ガスの流通量の増加に伴い反応速度が向上する。

また、熱媒体効果により、ジャケットなどの伝熱部と内部粉体温度差を減らすことができ、伝熱部での融着現象などを防止することができる。

このような膨潤固相重合に用いられる反応器に特に制限はなく、例えば攪拌槽型反応器、タンブラー型、キルン型、バトルドライヤー型、スクリュウコンベア型、振動型、流動床型、固定床型、移動床型などの反応器を用いることができ、これらを単独で使用することも、組み合わせて使用することもできる。高分子量化したポリカーボネートの乾燥及びペレット化工程は、従来の方が使用可能であり、特に制限はない。前記添加剤を混合する場合には、乾燥前後に、直接フレークに添加剤粉末を塗すか、あるいは液体を噴霧、気体を吸収させることが好ましいが、ペレット化時に、押出し機で混合することもできる。

なお、本工程で用いられる不活性ガスには、特に制限はないが、例えば窒素、二酸化炭素、アルゴン、ヘリウムその他、メタン、エタン、プロパン、エチレン、プロピレンなどの飽和又は不飽和の低級炭化水素が含まれ、それらのガスは単一成分であっても、二以上の成分から

なる混合ガスであってもよい。このような不活性ガスと膨潤溶媒との混合比は、その混合溶媒ガス中に膨潤溶媒が1容量%以上含有されていればよいが、好ましくは5容量%以上の膨潤溶媒を混合溶媒中に混合させたものがよい。

上記のような本発明の第二の製造方法によれば、反応速度が通常の溶融エステル交換法よりも低温であるにもかかわらず高速であり、溶融エステル交換法の反応時間を通常の1/2以下に容易に短縮可能である。そして、品質的にも優れ、粘度平均分子量10万程度のポリカーボネートを容易に製造することができる。

【実施例】

本発明について、更に、実施例を用いて詳細に説明する。

なお、実施例で用いた試験方法は、以下のとおりである。

〔ポリマー中のカーボネート基を介して脂肪族アルコール残基と芳香族ジヒドロキシ残基のモル比の測定〕

溶媒としてCD₂Cl₂を用いて¹H-NMR（500MHz、積算回数256回）を測定し、ピークの積分比より計算した。

〔残留モノマーの測定〕

生成ポリマー中のジヒドロキシ化合物含有量、炭酸ジエステル含有量及びフェノール含有量は、以下に示す高速液体クロマトグラフィーにより測定した。

ポリカーボネート試料2gをジクロロメタン50ミリリットルに溶かし、これにアセトン250ミリリットルを少しずつ加えてポリマーを析出させる。これを吸引濾過した後、濾液にアセトニトリル50ミリリットルを加え、約10ミリリットルになるまで濃縮し、得られた濃縮液を50ミリリットルメスフラスコに入れ、アセトニトリル/水=1/1（容積）に調整する。これをクロマトディスク13Pを用い

て濾過し、高速液体クロマトグラフィーにより測定する。測定条件は、次の通りである。

カラム (Finepack SIL S.No. 1033610107) を用い、移動相として、イソオクタンとアセトニトリル水溶液 (A液) (メチクロ: アセトニトリル = 9 : 1 (容積)) を、両者の比率を 90 : 10 (容量) から 40 : 60 (容積) に 50 分間かけて変えながら、流速 1.5 ミリリットル/分、注入量 20 マイクロリットルとし、検出は紫外線 (254 nm の波長) を用いて行った。

[アセトン可溶分の測定]

ポリカーボネートフレーク試料で 100 メッシュの金網を通過したもの 3 g を円筒濾紙 No. 84 (28 mm × 100 mm) に採取し、これを 100 ミリリットルのアセトンを用いて 3 ~ 4 分に 1 回 (20 ミリリットル/回) の還流量で 8 時間還流させて抽出した。その後、100 ミリリットルのアセトンを蒸発させ、110℃で一晩真空乾燥した後の残渣物を秤量し、アセトン可溶分とした。

[水酸基末端分率の測定]

生成ポリカーボネート中の水酸基末端分率の測定については、溶媒として CD₂Cl₂ を用いて ¹H-NMR (500 MHz、積算回数 256 回) を測定し、得られるチャートより H_a および H_e を求め、下記式により算出した。

$$\text{水酸基末端分率} = (H_a / 2) / (H_a / 2 + H_e / 2)$$

(式中、H_a は末端フェニル基におけるベンゼン環の OH 基に対してオルト位にある 2 個の水素に由来するピークの積算比を示し、H_e は末端フェニルカーボネート基におけるベンゼン環の COO に対してメタ位にある 2 個の水素に由来するピークの積分比を示す。)

[ジメチルシロキサン単位の測定]

溶媒として CD_2Cl_2 を用いて ^1H-NMR (500MHz、積算回数256回)を測定し、ピークの積分比より算出した。

〔環状オリゴマー〕

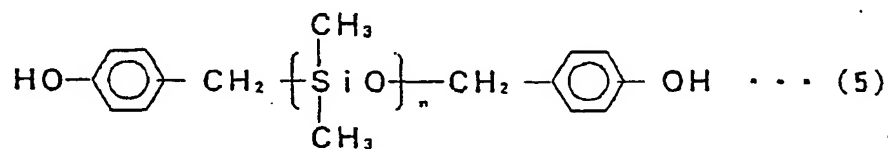
ポリカーボネート試料2gをジクロロメタン50ミリリットルに溶解し、これにアセトン250ミリリットルを少しづつ加えポリマーを析出させ、これを吸引濾過した。ろ液を乾固した後、50ミリリットルのジエチルエーテルで溶解した後、常圧濾過した。濾液を乾固した後、クロロホルムで20ミリリットルに定容する。これをクロマトディスク13Pを用いて濾過し、高速液体クロマトグラフで測定する。測定条件は以下の通りである。カラムは日本分光製Finepack SIL S(N0.1033610107)を用い、移動相はイソオクタン (A液) と塩化メチレン-アセトニトリル混合液 (B液) (塩化メチレン/アセトニトリル=9/1) を用いた。移動相は (A液) と (B液) の比率を90:10から40:60に50分間かけて変えながら、流速1.5ml/分で流し、測定溶液の注入量は10マイクロリットルとした。検出はUV波長254nmを用いて行った。

〔実施例1〕

内容積1リットルの攪拌機付きニッケル製オートクレーブにビスフェノールA (BPA) 228g (1.0モル)、ポリジメチルシロキサン (式(5)で示す) 5.1g (オルガノシロキサン単位で0.063モル)、ジフェニルカーボネート257g (1.20モル)、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド (TMAH) (0.5ミリモル) を加え、アルゴンガス置換を5回行った。その後、混合物を190℃に加熱して、アルゴン雰囲気下で30分間反応させた。次いで、温度を徐々に235℃に上昇させると同時に、真空度60mmHgまで上げて60分間反応させ、さらに温度を徐々に270℃まで上昇す

ると同時に、真空度 10 mmHg まで上げて 120 分間反応させた。
 次に、温度を 270℃、真空度を 1 mmHg に上げ 30 分間反応させた後、真空度 0.5 mmHg まで上げて、さらに 30 分間反応させた。反応終了後、アルゴンで反応器内を大気圧に戻し、プレポリマーを取り出し、粉碎した。このプレポリマーの粘度平均分子量は 10900 であり、水酸基末端の末端分率は 30% であった。

得られたプレポリマーおよび固相重合用触媒としてシクロヘキシルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート 0.0066 g (1×10^{-5} モル/BPA ユニット) を塩化メチレンに溶解して、n-ヘプタンを加えて粉体を析出させ、濃縮後、真空乾燥させてプレポリマー粉体を得た。この粉体 20 g を直径 58 mm、長さ 170 mm の SUS 管に入れ、窒素ガスを 100 ミリリットル/分の速度で流し、室温から 240℃ まで昇温し、4 時間固相重合を実施して、ポリカーボネートを得た。得られたポリカーボネートの粘度平均分子量 (M_v)、水酸基末端分率、残留モノマー含有量 (フェノール、ビスフェノール A、ジフェニルカーボネート)、アセトン可溶分、環状オリゴマー含有量を測定し、結果を表 1 及び 2 に示す。



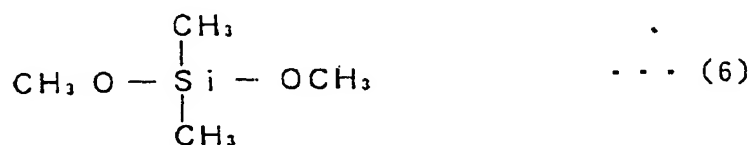
(n は 40.8 である。)

〔実施例 2〕

実施例 1 において、固相重合に用いる反応管に流すガスを窒素ガスから n-ヘプタンガスに代えた以外は同様に実施し、評価した。評価結果を表 1 及び 2 に示す。

〔実施例 3〕

実施例 1 において、モノマーとしてポリジメチルシロキサンをジメトキシジメチルシラン（東京化成（株）製）（式（6）に示す）に代え、添加量を 5.1 g（オルガノシロキサン単位で 0.063 モル）から 4.8 g（0.04 モル）に変えた以外は同様に実施し、評価した。評価結果を表 1 及び 2 に示す。



〔参考例 1〕

固相重合を行うことなく、プレポリマーから高分子量化にいたる全工程を熔融エステル交換法で行い、触媒としてテトラメチルアンモニウムヒドロキサイド（0.5 ミリモル）とテトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート（0.01 ミリモル）を加え、真空度 0.5 mmHg における重合時間を 30 分間を 3 時間に変えた以外は実施例 1 のオリゴマー製造と同様に実施し、評価した。評価結果を表 1 及び 2 に示す。

〔実施例 4〕

内容積 1 リットルの攪拌機付きニッケル製オートクレープにビスフェノール A 228 g (1.0 モル)、1,4-ブタンジオール 3.6 g (0.04 モル)、ジフェニルカーボネート 257 g (1.20 モル)、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド (TMAH) (0.5 ミリモル) を加え、アルゴンガス置換を 5 回行った。その後、混合物を 190℃ に加熱して、アルゴン雰囲気下で 30 分間反応させた。次いで、温度を徐々に 235℃ に上昇させると同時に、真空度 60 mmHg まで上げて 60 分間反応させ、さらに温度を徐々に 270℃ まで上昇すると同時に、真空度 10 mmHg まで上げて 120 分間反応させた。次いで、温度を 270℃、真空度を 1 mmHg に上げ 30 分間反応させた後、真空度 0.5 mmHg まで上げて、さらに 30 分間反応させた。反応終了後、アルゴンで反応器内を大気圧に戻し、プレポリマーを取り出し、粉碎した。このプレポリマーの粘度平均分子量は 5830 であり、水酸基末端の末端分率は 40% であった。

得られたプレポリマーおよび固相重合用触媒としてシクロヘキシルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート 0.0066 g (1×10^{-5} モル) を塩化メチレンに溶解して、n-ヘプタンを加えて粉体を析出させ、濃縮後、真空乾燥させてプレポリマー粉体を得た。この粉体 20 g を直径 58 mm、長さ 170 mm の SUS 管に入れ、窒素ガスを 100 ミリリットル/分の速度で流し、室温から 240℃ まで昇温し、4 時間固相重合を実施して、ポリカーボネートを得た。得られたポリカーボネートの粘度平均分子量 (M_v)、水酸基末端分率、残留モノマー含有量 (フェノール、ビスフェノール A、ジフェニルカーボネート)、アセトン可溶分、環状オリゴマー含有量を測定し、結果を表 1 及び 2 に示す。

〔実施例 5〕

実施例 4 において、固相重合に用いる反応管に流すガスを窒素ガスから n -ヘプタンガスに代えた以外は同様に実施し、評価した。評価結果を表 1 及び 2 に示す。

〔実施例 6〕

実施例 4 において、モノマーとして 1, 4-ブタンジオールを 1, 4-シクロヘキサジメタノールに代えた以外は同様に実施し、評価した。評価結果を表 1 及び 2 に示す。

〔実施例 7〕

実施例 4 において、モノマーとして 1, 4-ブタンジオールを 1, 4-シクロヘキサジオールに代えた以外は同様に実施し、評価した。評価結果を表 1 及び 2 に示す。

〔参考例 2〕

固相重合を行うことなく、プレポリマーから高分子量化にいたる全工程を溶融エステル交換法で行い、触媒としてテトラメチルアンモニウムヒドロキサイド (0.5 ミリモル) とテトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート (0.01 ミリモル) を加え、真空度 0.5 mmHg における重合時間を 30 分間を 3 時間に変えた以外は実施例 1 のオリゴマー製造と同様に実施し、評価した。評価結果を表 1 及び 2 に示す。

表 1

	粘度平均分子量 Mv	ポリマー構造 オルガノシロキサン単位 / 芳香族ジヒドロキシ残基 (モル比)
実施例 1	2 9 8 0 0	4 . 0 / 9 6 . 0
実施例 2	2 9 2 0 0	4 . 2 / 9 5 . 8
実施例 3	3 1 5 0 0	1 . 0 / 9 9 . 0
実施例 4	1 9 6 0 0	1 . 1 / 9 8 . 9
実施例 5	1 9 2 0 0	1 . 2 / 9 8 . 8
実施例 6	1 8 9 0 0	1 . 0 / 9 9 . 0
実施例 7	1 9 5 0 0	1 . 1 / 9 8 . 9
参考例 1	2 3 6 0 0	5 . 8 / 9 4 . 2
参考例 2	1 8 6 0 0	1 . 0 / 9 9 . 0

表 2

	末端水酸基 分率 (モル%)	残留モノマー(ppm)			アセトン可 溶分 (重量%)	環状オリ ゴマ ー (重量%)
		フェノール	BPA	DPC		
実施例 1	5 . 0	1 0	1 0	1 0	0 . 9	0.10
実施例 2	5 . 2	1 0	2 0	2 0	1 . 0	0.11
実施例 3	4 . 9	2 0	1 0	1 0	1 . 2	0.13
実施例 4	8 . 4	1 0	3 0	1 0	0 . 4	0.09
実施例 5	9 . 0	1 0	2 0	2 0	1 . 0	0.11
実施例 6	8 . 3	1 0	2 0	2 0	2 . 0	0.13
実施例 7	8 . 6	1 0	3 0	1 0	1 . 5	0.12
参考例 1	1 6 . 0	2 0	3 0	270	3 . 1	0.46
参考例 2	2 0 . 0	1 0	3 0	250	3 . 3	0.47

産業上の利用可能性

本発明の芳香族ポリカーボネート共重合体は残留モノマー、アセトン可溶分（低分子量成分）、環状オリゴマーが少なく、また末端水酸基の存在割合が少ない。本発明の製造法によれば、水酸基末端分率の小さく、残留モノマーが少なく、アセトン可溶分や環状オリゴマーも少ないポリカーボネートが得られた。

請 求 の 範 囲

1. カーボネート基を介して芳香族ジヒドロキシ化合物とポリオルガノシロキサン及び脂肪族多価アルコールから選ばれる少なくとも1種が共重合した芳香族ポリカーボネートであって、生成共重合ポリカーボネート中のジヒドロキシ化合物含有量、炭酸ジエステル含有量及びモノヒドロキシ化合物含有量の合計が100ppm未満である共重合ポリカーボネート。

2. カーボネート基を介して芳香族ジヒドロキシ化合物とポリオルガノシロキサン及び脂肪族多価アルコールから選ばれる少なくとも1種が共重合した芳香族ポリカーボネートであって、生成共重合ポリカーボネート中のジヒドロキシ化合物含有量が100ppm未満である共重合ポリカーボネート。

3. カーボネート基を介して芳香族ジヒドロキシ化合物とポリオルガノシロキサン及び脂肪族多価アルコールから選ばれる少なくとも1種が共重合した芳香族ポリカーボネートであって、生成共重合ポリカーボネート中のアセトン可溶分が3.0重量%以下である共重合ポリカーボネート。

4. カーボネート基を介して芳香族ジヒドロキシ化合物とポリオルガノシロキサン及び脂肪族多価アルコールから選ばれる少なくとも1種が共重合した芳香族ポリカーボネートであって、生成共重合ポリカーボネート中の環状オリゴマー含有量が0.45重量%以下である共重合ポリカーボネート。

5. カーボネート基を介して芳香族ジヒドロキシ化合物とポリオルガノシロキサン及び脂肪族多価アルコールから選ばれる少なくとも1種が共重合した芳香族ポリカーボネートであって、生成共重合ポリカーボネート中の末端水酸基分率が20モル%以下である共重合ポリカー

ボネート。

6. 請求項 1 ～ 5 記載のいずれかの共重合ポリカーボネートからなる光学材料。

7. (A) 芳香族ジヒドロキシ化合物及び (B) ポリオルガノシロキサン及び脂肪族多価アルコールから選ばれる少なくとも 1 種と (C) 炭酸ジエステルとのエステル交換反応によりポリカーボネートを製造するにあたり、該ジヒドロキシ化合物、ポリオルガノシロキサン及び脂肪族多価アルコールから選ばれる少なくとも 1 種及び炭酸ジエステルを加熱して予備重合を行いポリカーボネートプレポリマーを調製した後、四級ホスホニウム塩を触媒として該プレポリマーを固相状態又は膨潤固相状態で重合させる共重合ポリカーボネートの製造法。

8. 予備重合において触媒として含窒素有機塩基性化合物を用い、ポリカーボネートプレポリマーを調製してなる請求項 7 記載の共重合ポリカーボネートの製造法。

9. ポリカーボネートプレポリマーを貧溶媒ガス、膨潤溶媒ガス及び不活性ガスから選ばれる少なくとも 1 種のガスを含む雰囲気下で、固相状態又は膨潤固相状態で四級ホスホニウム塩を触媒として重合させる請求項 7 又は 8 のいずれかに記載の共重合ポリカーボネートの製造法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/04348

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁶ C08G64/00, C08G64/30, G02B1/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁶ C08G64/00-64/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 9-265663, A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 7 October, 1997 (07. 10. 97), Claims (Family: none)	1-9
Y	JP, 9-235368, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 9 September, 1997 (09. 09. 97), Claims ; page 3, column 8, line 5 ; page 5, column 16, line 2 (Family: none)	7-9
Y	JP, 5-156000, A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 22 June, 1993 (22. 06. 93), Claims ; Examples (Family: none)	1, 2, 6
A	JP, 4-309525, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 2 November, 1992 (02. 11. 92), Claims (Family: none)	7-9
Y	JP, 1-158033, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 21 June, 1989 (21. 06. 89), Page 2, lower right column, lines 13 to 17 (Family: none)	5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
14 October, 1999 (14. 10. 99)Date of mailing of the international search report
2 November, 1999 (02. 11. 99)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/04348

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 64-6020, A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 10 January, 1989 (10. 01. 89), Claims ; page 2, lower left column, lines 18, 19, lower right column, lines 16, 17 ; page 3, upper left column, line 16 to upper right column, line 1 & US, 4880896, A & EP, 293769, B1	3, 4
Y	JP, 61-268725, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 28 November, 1986 (28. 11. 86), Claims (Family: none)	1-9

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 99/04348

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁸ C08G64/00, C08G64/30, G02B1/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁸ C08G64/00-64/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 9-265663, A (出光石油化学株式会社), 7. 10月. 1997 (07. 10. 97), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9
Y	J P, 9-235368, A (出光興産株式会社), 9. 9月. 1997 (09. 09. 97), 特許請求の範囲, 3頁8欄5行, 5頁16欄2行 (ファミリーなし)	7-9
Y	J P, 5-156000, A (ダイセル化学工業株式会社), 2. 6月. 1993 (22. 06. 93), 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1, 2, 6
A	J P, 4-309525, A (旭化成工業株式会社), 2. 11月. 1992 (02. 11. 92), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	7-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 10. 99

国際調査報告の発送日

02.11.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

阪野 誠司

4 J 2941

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 1-158033, A (旭化成工業株式会社), 21. 6 月. 1989 (21. 06. 89), 2頁右下欄13-17行 (フ ァミリーなし)	5
Y	J P, 64-6020, A (出光石油化学株式会社), 10. 1 月. 1989 (10. 01. 89), 特許請求の範囲, 2頁左下欄 18-19行, 2頁右下欄16-17行, 3頁左上欄16行-3頁 右上欄1行	3, 4
Y	&US, 4880896, A&EP, 293769, B1 J P, 61-268725, A (出光興産株式会社), 28. 11 月. 1986 (28. 11. 86), 特許請求の範囲 (ファミリー なし)	1-9